

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-244665

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 D 53/94		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
B 0 1 J 29/72	Z A B	B 0 1 J 29/72	Z A B A
29/78		29/78	A
		B 0 1 D 53/36	1 0 2 C
			1 0 2 H
審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 12 頁)			
(21)出願番号	特願平10-372114	(71)出願人	591007826 アンステティチュ フランセ デュ ペトロ ール I N S T I T U T F R A N C A I S D U P E T R O L フランス国 リイル マルメゾン アブニ ュー ド ボアブレオ 4番
(22)出願日	平成10年(1998)12月28日	(72)発明者	パトリック ブルジュ フランス国 リイル マルメゾン アヴニ ュー ドゥ セーヌ 21
(31)優先権主張番号	9 7 1 6 6 5 0	(74)代理人	弁理士 岸本 瑛之助 (外 3 名)
(32)優先日	1997年12月26日		
(33)優先権主張国	フランス (F R)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 酸化媒体中の窒素酸化物を減少する方法および少なくとも1つのゼオライトE U-1および/またはN U-86および/またはN U-87を含む該方法のための触媒

## (57)【要約】

【課題】 低温において強い活性、および一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) の望ましくない生成を阻止して窒素酸化物を窒素分子に変換する良好な選択性を有する触媒を提供する。該触媒の存在の下で、酸化媒体中の窒素酸化物を減少する方法を提供する。特に、圧縮点火式エンジンまたは希薄調節制御点火式エンジンであり希薄混合気で機能する自動車エンジンまたは定置エンジンの排出ガス中に存在する窒素酸化物を除去する。さらに暖房センター、廃棄物焼却所またはガスタービンの排煙の窒素酸化物を除去する。

【解決手段】 酸化媒体中の窒素酸化物を減少する方法は、ゼオライトN U-86、N U-87およびE U-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物を含む触媒の存在の下で、還元剤によって、窒素酸化物を窒素分子に還元する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物を含む触媒の存在の下で、還元剤によって、超化学量論的な酸化性の強いガス混合物媒体中で、窒素酸化物を窒素分子に還元することを特徴とする、酸化媒体中の窒素酸化物を減少する方法。

【請求項2】触媒が、さらに、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素(A)を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】触媒が、さらに、貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素(B)を含むことを特徴とする請求項1～2のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項4】触媒が、さらに、アルカリ土類のIIA族および／または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素(C)を含むことを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】触媒の組成が、550℃で4時間力焼した製品に対する重量％で表現して、NU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物55％～100％、酸化物で表現して、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素(A)0～20％、貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素(B)0～5％、酸化物で表現して、アルカリ土類のIIA族および／または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素(C)0～20％であることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】触媒の活性相を構成する耐火性無機酸化物全体の重量に対するゼオライトNU-86またはNU-87またはEU-1の重量が、50～100％、好ましくは、80～100％であることを特徴とする請求項1～5のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】触媒に含まれる耐火性無機酸化物は、ゼオライトNU-86、NU-86またはEU-1、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、混合酸化物または少なくとも2つの上記酸化物の固溶体または少なくとも2つの上記化合物の混合物から選択することを特徴とする請求項1～6のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】触媒に含まれる元素(A)は、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、モリブデンまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択することを特徴とする請求項1～7のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】元素(B)は、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウムまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択することを特徴とする請求項1～8のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】元素(C)は、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ランタン、セリウムまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択することを特徴とする請求項1～9のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】触媒が、球体、押出体またはペレットの形であることを特徴とする請求項1～10のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】触媒は、モノリシック基板に支持することを特徴とする請求項1～11のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】定置のエンジン、ディーゼルエンジン車、希薄混合物を使用するガソリン車および天然ガス(GNC)または液化ガス(GPL)または液体燃料で機能するタービンから放出される窒素酸化物を除去することを特徴とする請求項1～12のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】窒素酸化物の還元を実現するために使用する還元性化合物は、一酸化炭素、水素、炭水化物、アルコール、エーテルまたは酸化された他の有機製品および、同じくエンジンまたはタービンで消費された燃料から選択することを特徴とする請求項1～13のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】酸化剤に関して超化学量論的な媒体中における還元剤による窒素分子への窒素酸化物の還元は、150℃～600℃の温度において行なうことを特徴とする請求項1～14のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトの少なくとも一部と、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素および／または貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素とからなる少なくとも1つの耐火性無機酸化物を含む触媒。

【請求項17】さらに、アルカリ土類のIIA族、希土類のIIIB族から選択した少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする請求項16の触媒。

【請求項18】活性相の組成が、550℃で4時間力焼した製品に対する重量％で表現して、NU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物80％～99％、酸化物で表現して、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素1～10％であることを特徴とする請求項16～17のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項19】 活性相の組成が、550℃で4時間カ焼した製品に対する重量%で表現して、NU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物87%~99.9%、貴金属のVIII族に属する少なくとも1つの元素0.1~3%であることを特徴とする請求項16~17のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項20】 さらに、酸化物で表現してアルカリ土類のIIA族または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素0.1~10%を含むことを特徴とする請求項18~19のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項21】 耐火性無機酸化物が、さらに、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、混合酸化物または少なくとも2つの上記酸化物の固溶体または少なくとも2つの上記化合物の混合物から選択された化合物を含むことを特徴とする請求項18~20のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項22】 遷移金属のVIB、VIIB、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素が、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、モリブデンまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択されていることを特徴とする請求項16~21のうちのいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】 遷移金属のグループに属する元素が銅であることを特徴とする請求項22の触媒。

【請求項24】 貴金属のVIII族に属する元素が、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウムまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択されていることを特徴とする請求項16~23のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項25】 貴金属のVIII族に属する元素が、白金であることを特徴とする請求項24の触媒。

【請求項26】 アルカリ土類のIIA族または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素が、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ランタン、セリウムまたは少なくとも2つの上記元素の混合物から選択されていることを特徴とする請求項16~25のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項27】 希土類のIIIB族に属する元素が、ランタンであることを特徴とする請求項26の触媒。

【請求項28】 触媒の活性相を構成する耐火性無機酸化物全体の重量に対するゼオライトNU-86またはNU-87またはEU-1の重量が、50~100%、好ましくは、80~100%であることを特徴とする請求項16~27のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項29】 触媒相が、球体、押出体またはペレットの形であることを特徴とする請求項16~28のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項30】 触媒相が、モノリシック基板に支持されていることを特徴とする請求項16~29のうちのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項31】 モノリシック基板が、セラミックまたは金属からなることを特徴とする請求項30の触媒。

【請求項32】 請求項16~31のうちのいずれか1項に記載の触媒の製造法において、担体からの触媒相の製造が、下記の単一工程：

a) ゼオライトNU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから構成した担体に遷移金属のVIB、VIIB、VIIIおよびIB族または貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素の少なくとも1つの前駆体を含浸する少なくとも1つの工程と、

b) 場合によっては、1つまたは複数の含浸工程の前または後に、周期表のIIA族およびIIIB族に属する少なくとも1つの元素の少なくとも1つの前駆体の含浸によってアルカリ土類のIIA族、希土類のIIIB族に属する元素を添加する工程と、

c) 場合によっては、各含浸工程後に酸化性、中性または還元性媒体中で200~700℃の範囲の温度において熱処理を行なう工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項33】 請求項16~31のうちのいずれか1項に記載の触媒の製造法において、請求項32の各含浸工程および熱処理工程のうち1つまたは複数の工程の前または後に、モノリシック基板に少なくとも1つの耐火性無機酸化物をコーティングすることを特徴とする方法。

【請求項34】 酸化性化合物（特に、酸素）に関して超化学量論的な放出ガス中の窒素酸化物の還元除去における請求項16~31のうちのいずれか1項に記載の触媒の使用。

【請求項35】 定置のエンジン、ディーゼルエンジン車、希薄混合物を使用するガソリン車および天然ガス（GNC）または液化ガス（GPL）または液体燃料で機能するタービンから放出される窒素酸化物を除去における請求項16~31のうちのいずれか1項に記載の使用。

【請求項36】 窒素酸化物の還元を実現するために使用する還元性化合物は、一酸化炭素、水素、炭水化物、アルコール、エーテルまたは酸化された他の有機製品および、同じくエンジンまたはタービンで消費された燃料から選択することを特徴とする請求項35の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温において強い活性、および一酸化二窒素（ $\text{N}_2\text{O}$ ）の望ましくない生成を阻止して窒素酸化物を窒素分子に変換する良好な選択性を特徴とする触媒の存在の下で酸化剤に関して超化学量論的の媒体中の窒素酸化物（ $\text{NO}$ および $\text{NO}_2$ を $\text{NO}_x$ と呼ぶ）を除去する方法に関する。

【0002】本発明は、さらに、上記方法において使用できる触媒、およびその製造法に関する。

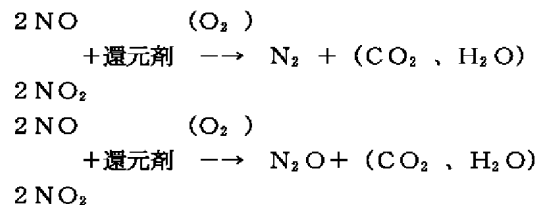
【0003】本発明に係る方法で使用される触媒は、特に、圧縮点火式エンジンまたは希薄調節制御点火式エンジンであり希薄混合気で機能する自動車エンジンまたは定置エンジンの排出ガス中に存在する窒素酸化物を除去できる。

【0004】上記触媒は、さらに、暖房センター、廃棄物焼却所またはガスタービンの排煙の窒素酸化物の除去に使用できる。

【0005】上記排出ガスまたは排煙は、数十ppm～数ppmの窒素酸化物含量、還元剤(CO、H<sub>2</sub>、炭化水素)の同様の含量を特徴とするが、特に、酸素の高濃度(0.5～約20容量%)を特徴とする。

【0006】

【従来の技術】従来、窒素酸化物の強い毒性、酸性雨およびオゾンの生成におけるその役割は、上記化合物の拒否を限定する厳格な規格の制定を必要とする。このよう



窒素分子(N<sub>2</sub>)は、望ましい無害の生成物であり、従って、温室効果ガスである一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)の生成は、最大限に避けるべきである。

【0010】窒素酸化物の除去のための触媒の機能特徴づけるパラメータを以下に示す。

【0011】一変換率最大の温度

—NO<sub>x</sub>の変換率または除去率

—N<sub>2</sub> およびN<sub>2</sub>O の選択性

—NO<sub>x</sub>の還元反応のN<sub>2</sub>の収率、下式で表される。

【0012】N<sub>2</sub>収率=100×〔NO<sub>x</sub>消失量-2×(N<sub>2</sub>O生成量)〕/NO<sub>x</sub>初期量

ここで、酸化性媒体中の窒素酸化物の除去における活性触媒の調製作業の大半は、各種の構造(モルデナイト、フォージャサイト、ZSM-5)を有し、原子比Si/A1が一般に3～100のゼオライトにおいて置換された遷移金属(一般に銅)の使用に依拠する(米国特許US-A-5,149,512)。

【0013】上記触媒は、350～550℃の温度において窒素酸化物の変換に役立つ。従って、上記条件は、希薄調節ガソリンエンジンおよび濃厚チャージおよび高回転数で機能する際の大型ディーゼルエンジンの放出ガスの汚染防止のためのその使用を制限する。事実、軽ディーゼル車の場合、放出ガスの温度は、一般に、150～300℃の範囲にあり、ほとんど500℃を越えず、従って、車の通常の使用条件において窒素酸化物除去のための上記触媒の効果が制限される。

な規格を満足するため、一般に、自動車エンジンまたは定置エンジン、タービンまたは暖房センターおよび焼却所の排出ガス中に存在する上記酸化物の少なくとも一部を除去する必要がある。

【0007】熱分解または、好ましくは、触媒分解による窒素酸化物の除去は考え得るが、上記反応のために必要な高温は、放出ガスの温度と同等ではない。放出ガスの還元反応は、放出ガス中に少量存在する還元剤(CO、H<sub>2</sub>、未燃焼の炭化水素)によって実現されるが、さらに、補完の還元剤によって実現され、このため、触媒の上流にインジェクタが必要である。上記還元剤は、炭化水素、アルコール、エーテルまたは他の酸化化合物である。

【0008】一酸化窒素および二酸化窒素(NOおよびNO<sub>2</sub>)の還元は、下式に基づいて行なわれ、窒素分子(N<sub>2</sub>)または一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)を生成する。

【0009】

【0014】さらに、よく知られているように、ゼオライトにおいて置換された銅からなる触媒の熱的安定性は、アルカリ土類元素および希土類元素の添加によって改善できる(ランタン:ピー・バディ(P.Budi)ら、カタリシス・レター(Catalysis Letters) 41(1996)47-63、およびセリウム:ワイ・ツァング(Y. Zhang)ら、ジャーナル・カタリシス(J.Catalysis) 194(1996)131-154)。

【0015】貴金属を活性相として使用すれば、同じく、銅触媒について測定した割合と同等の割合で窒素酸化物の大半を除去できる(ヨーロッパ特許EP-A-0,709,129)。上記触媒相は、特に低温(200～300℃)において活性であるという利点を有し、従って、エンジン出口温度が150～300℃であるディーゼル車の放出ガスの汚染防止に極めて有用である。

【0016】貴金属は、各種の担体(例えば、アルミナ、シリカ、ジルコン、酸化チタンまたはゼオライト)に含浸できる。ゼオライトZSM-5に担持した白金触媒は、イオン交換によって調製できる(ヨーロッパ特許EP-A-0,709,129)。

【0017】貴金属(一般に、白金)を含む触媒にアルカリ土類金属または希土類金属を添加する目的は、触媒の熱的安定性を改善し、その寿命を増大することにある。過剰の酸素を含む放出ガス中の汚染物(NO<sub>x</sub>)を除去するために、多孔質担体に白金およびランタンを設けた触媒が提案されている(日本特許出願JP-A-0

5/168, 862)。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】触媒は、一般に、低温において、窒素酸化物NOおよびNO<sub>2</sub>の変換に顕著に役立つ。しかしながら、上記触媒の大半は、NO<sub>x</sub>の還元を部分的に実現するに過ぎないというハンデキャップを有する。すなわち、主たる生成物は、窒素分子(N<sub>2</sub>)ではなく、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)であるという問題があった。

【0019】本発明の目的は、上記先行技術の触媒に比して、特に改善された窒素分子収率を有する触媒の存在下で、酸化剤に関して超化学量論的な媒体中のすなわち超化学量論的な酸化性の強いガス混合物媒体中の窒素酸化物を高温(300~600℃)におけると同様に、低温(150~300℃)において除去する方法を提供しようとするにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明による改善は、一酸化二窒素への窒素酸化物の還元の選択性に基きかつN<sub>2</sub>への窒素酸化物の還元の選択性の増大によって達成される。

【0021】本発明の方法に基き、還元剤として一酸化炭素、水素、炭化水素、エーテル、酸化された他の有機化合物および車の燃料を使用することによって窒素酸化物の還元を実現できる。このような燃料は、場合によっては酸素含有化合物を添加したガソリン、軽油、液化石油ガス(GPL)または圧縮天然ガス(GNC)である。

【0022】本出願人は、ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1から選択した少なくとも1つのゼオライトを含む触媒が、酸素に関して超化学量論的な放出ガス中の窒素酸化物の還元反応における窒素収率を著しく改善するということを発見した。

【0023】上記ゼオライトは、ヨーロッパ特許EP-A-0,463,768(ゼオライトNU-86)、EP-A-0,378,916(ゼオライトNU-87)およびEP-A-042,226(ゼオライトEU-1)に記載されている。

【0024】上記担体に、場合によっては、少なくとも1つの遷移金属(好ましくは、銅)および/または少なくとも1つの貴金属(好ましくは、白金)を加える。

【0025】場合によっては、アルカリ土類および希土類に属する少なくとも1つの元素を上記担体に加えることができる。上記触媒は、酸化剤(特に、酸素)に関して超化学量論的ガス中に存在する窒素酸化物を、媒体中に存在するおよび/または触媒上流で導入された還元剤の還元によって除去できる。反応は、150~600℃の温度において、好ましくは、ゼオライトに白金の貴金属を加えた場合にはより低温においてまたは、好ましくは、遷移金属をゼオライトに加えた場合にはより高温

において、窒素分子の高い収率でかつ望ましくない生成物である一酸化二窒素の僅かな選択性で実現される。

【0026】触媒は、球体、ペレットまたは押出体の形である。さらに、触媒の活性相は、セラミックまたは金属からなるモノリシック担体上に被覆するか、直接に調製できる。

【0027】さらに、本発明に係る方法は、下記を含む触媒の存在下で実施される。

【0028】NU-86、NU-87およびEU-1からなるグループから選択した少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物；場合によっては、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびI B族に属する少なくとも1つの元素(A)；

・場合によっては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびパラジウムを含む貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素(B)；場合によっては、アルカリ土類のII A族および/または希土類のIII B族に属する少なくとも1つの元素(C)。

【0029】上記触媒の活性相の重量組成は、550℃で4時間力焼した製品に対する重量%で表現して、NU-86、NU-87およびEU-1からなるグループから選択した少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物55%~100%、酸化物で表現して、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびI B族に属する少なくとも1つの元素(A)0~20%、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびパラジウムを含む貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素(B)0~5%、酸化物で表現して、アルカリ土類のII A族および/または希土類のIII B族に属する少なくとも1つの元素(C)0~20%、であれば好ましい。

【0030】本発明は、さらに、特に本発明による窒素酸化物還元法において使用される触媒に関する。この触媒は、ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物と、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびI B族の元素から構成されたグループから選択した少なくとも1つの元素と、貴金属のVIII族の元素を含む。

【0031】第1の実施形態の場合、本発明に係る触媒は、ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物と、少なくとも1つの元素(A)と、場合による少なくとも1つの元素(C)とを含み、触媒の重量組成は、550℃で4時間力焼した製品に対する重量%で表現して下記の通りである。

【0032】NU-86、NU-87およびEU-1からなるグループから選択した少なくとも1つのゼオライ

トから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物80～99%、酸化物で表現して、遷移金属のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する少なくとも1つの元素(A)1～10%、酸化物で表現して、アルカリ土類のIIA族および/または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素(C)0～10%。

【0033】触媒が少なくとも1つの元素(C)を含む場合、触媒は、触媒全重量に対して0.1～10重量%の元素(C)を含む。

【0034】第2の実施形態の場合、本発明に係る触媒は、ゼオライトNU-86、NU-87およびEU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物と、少なくとも1つの元素(B)と、場合による少なくとも1つの元素(C)とを含み、触媒の重量組成は、550℃で4時間力焼した製品に対する重量%で表現して下記の通りである。

【0035】NU-86、NU-87およびEU-1からなるグループから選択した少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物87～99.9%、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびパラジウムを含む貴金属のVIII族の少なくとも1つの元素(B)0.1～3%、酸化物で表現して、アルカリ土類のIIA族および/または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素(C)0～10%。

【0036】触媒が少なくとも1つの元素(C)を含む場合、触媒は、触媒全重量に対して0.1～10重量%の元素(C)を含む。

【0037】耐火性無機酸化物は、一般に、下記化合物、すなわち、ゼオライトNU-86、NU-86、EU-1からなるグループから選択した少なくとも1つの化合物であり、さらに、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、混合酸化物または少なくとも2つの上記酸化物の固溶体または少なくとも2つの上記化合物の混合物から選択した少なくとも1つの化合物を含むことができる。しかしながら、本出願人は、耐火性無機酸化物として、ゼオライトNU-86、NU-86およびEU-1または少なくとも2つの上記ゼオライトの混合物を優先する。耐火性無機酸化物の重量に対するゼオライトNU-86および/またはNU-86および/またはEU-1の重量は、一般に、50～100%であり、80～100%であれば好ましい。

【0038】周期表のVIB、VII B、VIIIおよびIB族に属する好ましい元素(A)は、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、モリブデンまたは少なくとも2つの上記元素の混合物である。元素(A)が、銅であれば好ましい。

【0039】上記貴金属(B)のうち、選択した金属が

白金であれば好ましい。

【0040】触媒の熱的安定性の改善のため、場合によっては、アルカリ土類のIIA族および/または希土類のIIIB族に属する少なくとも1つの元素(C)を加えることができる。カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ランタン、セリウムまたは少なくとも2つの上記元素の混合物を選択するのが好ましい。元素(C)がランタンであれば特に好ましい。

【0041】窒素分子への窒素酸化物の選択的還元役に役立つ触媒は、球体、押出体またはペレットの形を取ることができる。

【0042】本発明は、さらに、触媒の調製に関する。担体からの調製工程を以下に示す。

【0043】a) NU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成した担体に少なくとも1つの元素(A)の少なくとも1つの前駆体および/または少なくとも1つの貴金属(B)の少なくとも1つの前駆体を含浸する少なくとも1つの工程と、

b) 場合によっては、1つまたは複数の含浸工程の前または後に、周期表のIIA族およびIIIB族に属する少なくとも1つの元素の少なくとも1つの前駆体の含浸によってアルカリ土類のIIA族、希土類のIIIB族に属する元素(C)を添加する工程と、

c) 場合によっては、各含浸工程後に酸化性、中性または還元性媒体中で200～700℃の範囲の温度において熱処理を行なう工程。

【0044】触媒が元素(A)、(B)および(C)を含む場合、これら元素は、公知の、いわゆる、乾式または過剰式の先行技術に基づき、金属の前駆体または上記元素の酸化物の水溶液または有機溶液を含浸することによって、耐火性無機酸化物に添加する。

【0045】さらに、触媒が、ゼオライトNU-86、NU-87、EU-1からなるグループから選択した少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成された少なくとも1つの耐火性無機酸化物および少なくとも1つの元素(A)および/または少なくとも1つの元素(B)を含む場合、調製工程は、下記の通りである。

【0046】a) NU-86、NU-87、EU-1からなるグループの少なくとも1つのゼオライトから少なくとも部分的に構成した担体に少なくとも1つの遷移元素(A)の少なくとも1つの前駆体および/または少なくとも1つの貴金属(B)の少なくとも1つの前駆体を含浸する1つまたは複数の工程と、

b) 場合によっては、1つまたは複数の含浸工程の前または後に、周期表のIIA族およびIIIB族に属する少なくとも1つの元素の少なくとも1つの前駆体の含浸によってアルカリ土類のIIA族、希土類のIIIB族に属する元素(C)を添加する工程と、

c) 場合によっては、各含浸工程後に酸化性、中性または還元性媒体中で200～700℃の範囲の温度において熱処理を行なう工程。

【0047】遷移金属(A)の前駆体は、一般に、水溶液としての硝酸塩、酢酸塩およびギ酸塩および有機媒体として使用できるアセチルアセトネートから選択する。

【0048】貴金属(B)の前駆体は、触媒調製に従来使用されている前駆体であり、特に、下記形で存在する限り、塩化物、塩化物の相同酸、塩化錯体、硝酸塩、アミノ酸錯体、アセチルアセトネートである。非限定的例として、ヘキサクロロ白金酸、塩化白金テトラアミン、ジニトロソジアミノ白金、ヘキサクロロイリジウム酸、三塩化ルテニウム、二塩化ルテニウムペンタアミンを挙げることができる。

【0049】アルカリ土類のIIA族に属する元素(C)の前駆体は、ビグメント(例えば、炭酸塩または硫酸塩)の形で導入できる。しかしながら、上記元素の前駆体を耐火性酸化物に含浸するのが好ましい。この場合は、水溶性塩(好ましくは、硝酸塩、酢酸塩およびギ酸塩)を使用する。従って、ビグメントの形で導入できる希土類のIIIB族に属する元素(C)の前駆体は、炭酸塩、蔞酸塩または硫酸塩である。しかしながら、少なくとも1つの前駆体(例えば、硝酸塩)の水溶液を含浸するのが特に好ましい。

【0050】球体、押出体またはペレットの形の触媒の調製は、任意の調製工程で実現できる。成形工程は、すべての改質の前にまたはすべての含浸、カ焼工程の後に耐火性無機酸化物において直接に実施するのが好ましい。

【0051】車両に使用する場合、概ね、大きいガス流量および放出ガスの大きい空間速度を生ずることになるチャージロス制限するため、高気孔率(70%以上)を有する剛な担体(モノリス)を使用するのが好ましい。実際、上記チャージロスは、内燃エンジン(ガソリンエンジンまたはディーゼルエンジン)の効率低下を招く。さらに、放出ラインが、振動および大きい機械的、熱的衝撃を受けるので、球体、ペレットまたは押出体からなる触媒は、摩砕または破断による損傷を受ける恐れがある。

【0052】上記モノリスは、下記から構成できる。

【0053】アルミナ、ジルコン、コージライト、ムライト、シリカ、アルミノシリケートまたは複数の上記化合物の組合せを主成分とするセラミック、炭化ケイ素および/または窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、金属。

【0054】金属担体は、真っすぐなチャンネルまたは場合によっては相互に連通するジグザグなチャンネルを有する蜂巢構造を構成するため波形ストリップの圧延によってまたは同じく波形金属ストリップの積層によって作製できる。さらに、交絡させた、織ったまたは編んだ

金属ファイバまたは金属ヤーンから金属担体を作製することもできる。

【0055】成分にアルミニウムを含む金属からなる担体の場合、表面に耐火性アルミナ微小層を形成するため、高温(例えば、700～1100℃)で処理するのが好ましい。ベース金属よりも気孔率および単位表面積の大きいこの微小表皮層は、活性相の接触を促進するとともに、担体の腐食を防止する。

【0056】触媒は、触媒相を構成する元素のすべてまたは一部を含むサスペンションを上記モノリシック担体上にコーティングすることによって調製する。先行の工程において未導入の元素は、その前駆体塩の溶液の形で、1つまたは複数の工程で、コーティングされた担体に含浸する。

【0057】モノリス担体上に触媒を調製する方法の各工程は、担体に耐火性無機酸化物を被覆し、ついで、場合によっては、触媒相を構成する各元素の前駆体を順次に含浸することである。

【0058】上記含浸の各々に続いて、既に構成された相の安定化および調製を目的として、次ぎの相との交互作用が最適状態において特殊な熱処理を行なう。

【0059】公知の先行技術に基づき、セラミックまたは金属からなるモノリシック担体に、耐火性無機酸化物をコーティングする。コーティング技術は、担体上に上記無機酸化物を固定できる無機または有機化合物を含む上記無機酸化物の水性サスペンションを調製することからなる。一般に、上記化合物は、結合剤と呼ばれ、アルミニウムゲル(ペーマイト)またはシリカゾルであり、有機酸または無機酸(沈殿剤)を含むサスペンションに添加する。上記酸化物の沈積操作は、モノリスをサスペンション内に浸漬してサスペンションをモノリス内に流動させることによってまたはモノリス上に上記サスペンションを噴霧することによって行なう。過剰のサスペンションを除去した後、乾燥し、ついで、一般に300～900℃(好ましくは、400～600℃)の温度で全体をカ焼して担体上に酸化物被膜を固定する。

【0060】モノリシック担体上に沈積される触媒相(または活性相)の量は、一般に、上記担体1リットル当たり20～300g(有利には、50～200g)である。

【0061】

【発明の実施の形態】以下の実施例1～3、5～7、9～11、13～15および17～19は、範囲を限定することなく本発明を説明するものである。上記実施例では、モノリシック担体上の直接的な調製についてのみ説明する。しかしながら、調製前に形成した球体、押出体またはペレットの形の担体上に調製でき、さらに、ドラジェ加工、押出加工またはペレット加工によって形成できる。

【0062】比較例4、8、12、16および20に、

先行技術に基づく触媒調製を示した。触媒活性の確認のため、実験室のマイクロユニットにおいて合成ガスの混合物を使用してすべての触媒をテストした(実施例21)。

【0063】すべての実施例および比較例において、担体(または基板)に被覆された活性相(または触媒相)の指示は、以下に記載の触媒を構成する要素の合計、すなわち、少なくとも1つの耐火性無機酸化物、場合による遷移金属(A)の酸化物、場合による貴金属(B)および希土類(C)に対応する。セラミックまたは金属からなるモノリシック基板の重量は、上記触媒相の各コンポーネントの含量の表示において考慮していない。

【0064】当業者の慣習に基づき、触媒に含まれる貴金属の量は、一般に、担体1リットル当りのグラム数で表す。触媒相(活性相)を構成する各種要素の含量を表1に示した。

【0065】実施例1(本発明):ゼオライトNU-86の調製  
粉体の形のシリカゲル250gを蒸留水2500cm<sup>3</sup>中に分散させた。ついで、ゼオライトNU-86を導入した。

【0066】固体粒子の平均粒径が10μよりも小さくなるよう上記サスペンションを粉砕した。

【0067】コーニング社から市販されている、セル密度が62/cm<sup>2</sup>の蜂巢構造のを有する0.904リットルのセラミックモノリスに上記サスペンションをコーティングした。上記操作の実施のため、担体を媒体中に数秒浸漬し、揺動し、ブローして、チャンネルを閉塞する過剰の生成物を除去した。材料被膜を被覆した担体を乾燥し、ついで、550℃でカ焼して担体にコーティング(または“ウォッシュ・コート”)を固定した。

【0068】空気中で550℃において4時間、最終熱処理を実施した。

【0069】実施例2(本発明):ゼオライトNU-87を含む触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトNU-87で置き換えて、実施例1の触媒を調製した。

【0070】実施例3(本発明):ゼオライトEU-1を含む触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトEU-1で置換えて実施例1の触媒を調製した。

【0071】比較例4(比較):ゼオライトZSM-5を含む触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトZSM-5で置換えて実施例1の触媒を調製した。

【0072】実施例5(本発明):Cu/ゼオライトNU-86置換による触媒の調製  
実施例1に基づきゼオライトNU-86を被覆したモノリスを調製した。

【0073】ついで、ゼオライトNU-86を被覆した

モノリスに、置換によって酢酸銅溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、室温において、閉ループのモノリス内を(0.01M)酢酸銅溶液5リットルを24時間循環させて行なった。ついで、銅を置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。

【0074】空気中で550℃において4時間、最終熱処理を実施した。

【0075】置換により被覆された銅量は、3重量%である。

【0076】実施例6(本発明):Cu/ゼオライトNU-87置換による触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトNU-87で置換えて、実施例5の触媒を調製した。

【0077】実施例7(本発明):Cu/ゼオライトEU-1置換による触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトEU-1で置換えて実施例5の触媒を調製した。

【0078】比較例8(比較):Cu/ゼオライトZSM-5置換による触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトZSM-5で置換えて実施例5の触媒を調製した。

【0079】実施例9(本発明):Pt/ゼオライトNU-86置換による触媒の調製  
実施例1に基づきゼオライトNU-86を被覆したモノリスを調製した。

【0080】ついで、ゼオライトNU-86を被覆したモノリスに、置換によって二塩化白金(II)テトラアミン(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O)のpH10のアンモニア性溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、上記の方法で行なった。すなわち、二塩化白金(II)テトラアミン(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O)2.5gをpH10のアンモニア性溶液5リットルに導入した。得られた溶液を、室温において、閉ループのモノリス内を24時間循環させた。ついで、白金を置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。

【0081】空気中で550℃において4時間、最終熱処理を実施した。

【0082】置換により被覆された白金量は、1重量%である。

【0083】実施例10(本発明):Pt/ゼオライトNU-87置換による触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトNU-87で置換えて、実施例9の触媒を調製した。

【0084】実施例11(本発明):Pt/ゼオライトEU-1置換による触媒の調製  
ゼオライトNU-86をゼオライトEU-1で置換えて



実施例9の触媒を調製した。

【0085】比較例12(比較):Pt/ゼオライトZSM-5置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトZSM-5で置換えて実施例9の触媒を調製した。

【0086】実施例13(本発明):Cu-La/ゼオライトNU-86置換による触媒の調製

実施例1に基づきゼオライトNU-86を被覆したモノリスを調製した。

【0087】ついで、ゼオライトNU-86を被覆したモノリスに、置換によって硝酸ランタン溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、上記の方法で行なった。すなわち、室温において、(0.01M)硝酸ランタン5リットルを閉ループのモノリス内を24時間循環させた。ついで、ランタンを置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。ついで、空気中で550℃において4時間、カ焼した。

【0088】置換により被覆されたランタン量は、6重量%である。

【0089】ついで、ゼオライトNU-86を被覆してランタンを置換したモノリスに、置換によって酢酸銅溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、上記の方法で行なった。すなわち、室温において、(0.01M)酢酸銅溶液5リットルを閉ループのモノリス内を24時間循環させた。ついで、銅を置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。

【0090】空気中で550℃において4時間、最終熱処理を行なった。

【0091】置換により被覆された銅量は、3重量%である。

【0092】実施例14(本発明):Cu-La/ゼオライトNU-87置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトNU-87で置換えて、実施例13の触媒を調製した。

【0093】実施例15(本発明):Cu-La/ゼオライトEU-1置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトEU-1で置換えて実施例13の触媒を調製した。

【0094】比較例16(比較):Cu-La/ゼオライトZSM-5置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトZSM-5で置換えて実施例13の触媒を調製した。

【0095】実施例17(本発明):Pt-La/ゼオライトNU-86置換による触媒の調製

実施例1に基づきゼオライトNU-86を被覆したモノリスを調製した。

【0096】ついで、ゼオライトNU-86を被覆したモノリスに、置換によって硝酸ランタン溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、上記の方法で行なった。すなわち、室温において、(0.01M)硝酸ランタン溶液5リットルを閉ループのモノリス内を24時間循環させた。ついで、ランタンを置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。ついで、空気中で550℃において4時間、カ焼した。

【0097】置換により被覆されたランタン量は、6重量%である。

【0098】ついで、ゼオライトNU-86を被覆してランタンを置換したモノリスに、置換によって二塩化白金(II)テトラアミン( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )のpH10のアンモニア性溶液を含浸した。モノリスに被覆されたゼオライトの置換含浸は、上記の方法で行なった。すなわち、二塩化白金(II)テトラアミン( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )2.5gをpH10のアンモニア性溶液5リットルに導入した。室温において、得られた溶液を閉ループのモノリス内を24時間循環させた。ついで、白金を置換して得られた触媒を、モノリス内を蒸留水5リットルを循環させて洗浄し、ついで、110℃において8時間乾燥した。

【0099】空気中で550℃において4時間、最終熱処理を行なった。

【0100】実施例18(本発明):Pt-La/ゼオライトNU-87置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトNU-87で置換えて、実施例17の触媒を調製した。

【0101】実施例19(本発明):Pt-La/ゼオライトEU-1置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトEU-1で置換えて実施例17の触媒を調製した。

【0102】比較例20(比較):Pt-La/ゼオライトZSM-5置換による触媒の調製

ゼオライトNU-86をゼオライトZSM-5で置換えて実施例17の触媒を調製した。

【0103】上記の各触媒について、セラミック担体に被覆された活性相(耐火性無機酸化物、遷移金属グループに属する元素(A)、貴金属グループに属する元素(B)、アルカリ土類および/または希土類に属する元素(C))の重量および重量組成を表1に示した。

【0104】

【表1】

触媒・例番号	組成	触媒の活性相の量	無機酸化物	ゼオライト	遷移金属酸化物 Cu	貴金属系金属 Pt	希土類系金属 La
1 (本発明)	NU-86	120g/l	120g/l 100%	102g/l 85%			
2 (本発明)	NU-87	120g/l	120g/l 100%	102g/l 85%			
3 (本発明)	EU-1	120g/l	120g/l 100%	102g/l 85%			
4 (比較例)	ZSM-5	120g/l	120g/l 100%	102g/l 85%			
5 (本発明)	NU-86 Cu	123.7g/l	120g/l 97%	102g/l 82.4%	3.7g/l 3%		
6 (本発明)	NU-87 Cu	123.7g/l	120g/l 97%	102g/l 82.4%	3.7g/l 3%		
7 (本発明)	EU-1 Cu	123.7g/l	120g/l 97%	102g/l 82.4%	3.7g/l 3%		
8 (比較例)	ZSM-5 Cu	123.7g/l	120g/l 97%	102g/l 82.4%	3.7g/l 3%		
9 (本発明)	NU-86 Pt	121.2g/l	120g/l 99%	102g/l 84.1%		1.2g/l 1%	
10 (本発明)	NU-87 Pt	121.2g/l	120g/l 99%	102g/l 84.1%		1.2g/l 1%	
11 (本発明)	EU-1 Pt	121.2g/l	120g/l 99%	102g/l 84.1%		1.2g/l 1%	
12 (比較例)	ZSM-5 Pt	121.2g/l	120g/l 99%	102g/l 84.1%		1.2g/l 1%	
13 (本発明)	NU-86 La-Cu	131.85g/l	120g/l 91%	102g/l 77.3%	3.95g/l 3%		7.9g/l 6%
14 (本発明)	NU-87 La-Cu	131.85g/l	120g/l 91%	102g/l 77.3%	3.95g/l 3%		7.9g/l 6%
15 (本発明)	EU-1 La-Cu	131.85g/l	120g/l 91%	102g/l 77.3%	3.95g/l 3%		7.9g/l 6%
16 (比較例)	ZSM-5 La-Cu	131.85g/l	120g/l 91%	102g/l 77.3%	3.95g/l 3%		7.9g/l 6%
17 (本発明)	NU-86 La-Pt	129.1g/l	120g/l 92.9%	102g/l 79%		1.2g/l 1%	7.9g/l 6%
18 (本発明)	NU-87 La-Pt	129.1g/l	120g/l 92.9%	102g/l 79%		1.2g/l 1%	7.9g/l 6%
19 (本発明)	EU-1 La-Pt	129.1g/l	120g/l 92.9%	102g/l 79%		1.2g/l 1%	7.9g/l 6%
20 (比較例)	ZSM-5 La-Pt	129.1g/l	120g/l 92.9%	102g/l 79%		1.2g/l 1%	7.9g/l 6%

## 実施例21

セラミック担体上に調製した触媒を、実験室のマイクロユニットにおいて、ディーゼルエンジンの放出ガス内に存在する主要化合物グループを含む合成ガス混合物を使用してテストした。操作条件を以下に示す。

【0105】

空間速度 (VVH)	: 50000/時
混合物組成	
NOx	: 600容量ppm
炭化水素	: 6000ppmC (メタン当量)
O <sub>2</sub>	: 5容量%
CO <sub>2</sub>	: 10容量%
CO	: 500容量ppm
H <sub>2</sub> O	: 10容量%
SO <sub>2</sub>	: 20容量ppm
N <sub>2</sub>	: 100容量%中の総量
温度	: 150~500℃ (5℃/分)

実施例1、2、および3、並びに比較例4に基づき調製した触媒は、ゼオライトNU-86、ゼオライトNU-87、ゼオライトEU-1、ゼオライトZSM-5からなる触媒であり、炭化水素としてプロパンを使用してテ

ストした。

【0106】実施例5、6、および7、並びに比較例8、実施例13、14、15、および18に基づき調製した触媒は、Cu／ゼオライトNU-86、Cu／ゼオライトNU-87、Cu／ゼオライトEU-1、Cu／ゼオライトZSM-5、Cu-La／ゼオライトNU-86、Cu-La／ゼオライトNU-87、Cu-La／ゼオライトEU-1およびCu-La／ゼオライトZSM-5からなる触媒であり、炭化水素としてプロパンを使用してテストした。

【0107】実施例9、10、および11、並びに比較例12、実施例17、18、および19、並びに比較例20に基づき調製した触媒は、Pt／ゼオライトNU-86、Pt／ゼオライトNU-87、Pt／ゼオライトEU-1、Pt／ゼオライトZSM-5、Pt-La／ゼオライトNU-86、Pt-La／ゼオライトNU-87、Pt-La／ゼオライトEU-1およびPt-La／ゼオライトZSM-5からなる触媒であり、炭化水素としてn-デカンを使用してテストした。

【0108】反応器の出口において、一酸化炭素(CO)および一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)に関して赤外検知分析器によって、炭化水素(HC)に関して火炎イオン化によってかつ窒素酸化物(NOおよびNO<sub>2</sub>)に関して化学ルミネッセンスによって、主成分の分析を連続的に行った。

【0109】上記分析結果によって、窒素酸化物の変換推移、一酸化二窒素の選択性および窒素収率と反応温度の推移との関係を求めることができる。

【0110】上記の3つのパラメータ(%で表現)の計算式を以下に示す。

【0111】NO<sub>x</sub>変換率： $C = 100 \times (\text{NO}_x \text{ 導入量} - \text{NO}_x \text{ 排出量}) / \text{NO}_x \text{ 導入量}$

N<sub>2</sub>O 選択度： $S = 100 \times (2 \times \text{N}_2\text{O 生成量}) / \text{NO}_x \text{ 消失量}$

N<sub>2</sub> 収率： $R = C \times (100 - S) / 100$

触媒テストの実施前に、セラミック担体上に調製された触媒に対して、下記条件に基づき熱処理を行なった。酸素18%と水10%と残の窒素とからなる流れの中に600℃に8時間保持した。上記熱処理を行なった触媒を、マイクロユニットにおいて上記操作条件で、ディーゼルエンジンの放出ガス内に存在する主要化合物グループを含む合成ガス混合物を使用してテストした。

【0112】触媒出口のより少量のNO<sub>x</sub>放出量(変換率最大)に対応するテスト条件について計算した3つのパラメータ、すなわち“NO<sub>x</sub>変換率”、“N<sub>2</sub>O 選択度”、N<sub>2</sub> 収率”および温度の数値を、以下の表2にまとめた。

【0113】

【表2】

触媒・例番号	触媒組成	NO <sub>x</sub> 変換率 max (%)	N <sub>2</sub> O 選択度 (%)	N <sub>2</sub> 収率 (%)	変換温度 max (°C)
1 (本発明)	NU-86	40	1	39	480
2 (本発明)	NU-87	35	1	34	490
3 (本発明)	EU-1	32	2	31	495
4 (比較例)	ZSM-5	30	4	29	500
5 (本発明)	NU-86 Cu	55	7	51	295
6 (本発明)	NU-87 Cu	48	5	45	305
7 (本発明)	EU-1 Cu	45	3	43	310
8 (比較例)	ZSM-5 Cu	40	10	36	330
9 (本発明)	NU-86 Pt	70	50	35	200
10 (本発明)	NU-87 Pt	65	35	42	205
11 (本発明)	EU-1 Pt	60	30	42	215
12 (比較例)	ZSM-5 Pt	55	75	14	240
13 (本発明)	NU-86 La-Cu	70	5	66	290
14 (本発明)	NU-87 La-Cu	65	3	63	300
15 (本発明)	EU-1 La-Cu	63	2	61	305
16 (比較例)	ZSM-5 La-Cu	55	10	49	320
17 (本発明)	NU-86 La-Pt	55	60	22	230
18 (本発明)	NU-87 La-Pt	50	45	27	235
19 (本発明)	EU-1 La-Pt	48	40	29	245
20 (比較例)	ZSM-5 La-Pt	45	80	9	270

上記表2から明らかなように、最大変換率、この最大値を達成するための窒素収率および最低温度は、常に、本発明の触媒に有利であることが判る。

【0114】従って、本発明の触媒は、窒素分子へのす

べての窒素酸化物の還元反応に関してより優れている。すなわち、N<sub>2</sub>O 選択度は最小であり、窒素収率は最大である。

フロントページの続き

(72)発明者 ジル マビヨン  
フランス国 カリエール シュール セー  
ヌ リュ ドゥ レガリテ 30

(72)発明者 マチアス ブーシェ  
フランス国 ムードン アヴニユー ドゥ  
トリヴォー 3

(72)発明者 シルヴィ ラコム  
フランス国 リイル マルメゾン アヴニ  
ユー ガブリエル バリ 39-2